

Конспект лекций к лекционному курсу

Применение модельных подходов к расчету
параметров электрохимических систем

Модель Бадиали и Амокрейна

Составитель:

к.х.н., старший преподаватель

Иванов В.Д.

С.-Петербург

2018

Модель Бадиали и Амокрейна, разработанная в 80-90-х годах прошлого века, получила в свое время широкую известность, несмотря на свойственные ей недостатки. К сожалению, в доступных современных учебниках по электрохимии изложение этой модели отсутствует.

1. Теоретические основы модели Бадиали и Амокрейна.

Если модели для диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС) начали появляться в начале XX века, то описание плотной части ДЭС с помощью физически обоснованных моделей началось в 50-е годы XX в. В модели Бадиали и Амокрейна емкость плотной части двойного слоя C_i представляют как

$$\frac{1}{C_i} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{C_s} \quad (1)$$

где C_m и C_s – емкости, которые можно отождествить с вкладами, которые вносят заряд поверхности металла и дипольные молекулы и ионы со стороны раствора. Уравнение (1) эквивалентно последовательному соединению конденсаторов, связанных с металлом и раствором, и отражает суммирование скачков потенциала, возникающих в этих областях ДЭС. Уравнение (1) может считаться неполным; в других теоретических моделях, например, модели Фрумкина-Дамаскина-Емца, учтен вклад дополнительных скачков потенциала, не рассмотренных Бадиали и Амокрейном.

Вклад емкости раствора аналогичным образом был разделен на вклад диффузной и плотной частей ДЭС, названные авторами вкладом ионов $C(ion)$ и диполей $C(dip)$:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C(ion)} + \frac{1}{C(dip)}$$

Это уравнение аналогично уравнению модели Грема (модель двух последовательных конденсаторов), хотя Амокрейн и Бадиали не использовали эту модель. Ионная обкладка ДЭС была рассмотрена ими на основе модели твердых заряженных сфер.

Как ни странно, с помощью этого простого подхода Бадиали и Амокрейн добились заметных успехов в подведении теоретической базы под накопленные экспериментальные измерения емкости плотной части ДЭС, полученные на электродах из разных металлов и в различных растворителях.

1.1. Квантово-химическая модель желе

Квантово-химической основой модели явилась модель желе (или – электронного желе; англ.: jellium model). Она упрощенно рассматривает коллективизацию электронов в

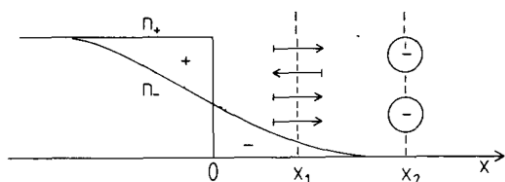


Fig. 1. Schematic diagram of the jellium-dipole model for the metal-electrolyte interphase.

металлическом кристалле. Положительно заряженные остовы атомов, оставаясь в узлах кристаллической решетки, омываются отрицательно заряженной «электронной

жидкостью». Находящийся в контакте с металлом раствор (или чистая жидкость) рассматривается как ансамбль диполей. Схематическое строение границы электрод-раствор с точки зрения этой модели отражает рис. 1; n_+ и n_- обозначают плотности зарядов, создаваемых ионами металла и электронами.

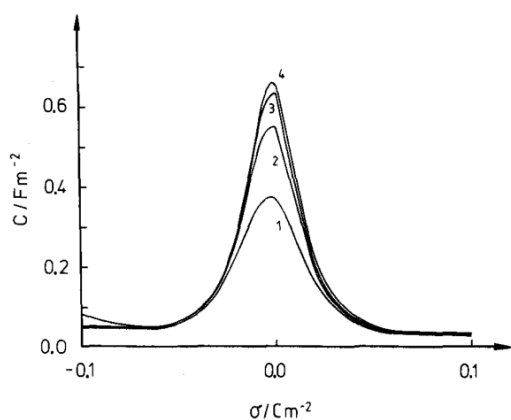


Fig. 2. Capacity-charge curves for various values of the bulk electronic density n_+ of the jellium: (1) $n_+ = 0.01$ a.u.; (2) $n_+ = 0.02$ a.u.; (3) $n_+ = 0.03$ a.u.; (4) $n_+ = 0.04$ a.u.

Шмиклер на основе приближенного численного решения уравнений, описывающих данную систему, получил зависимость вклада металла в емкость двойного электрического слоя (ДЭС) от заряда электрода. Эту зависимость иллюстрирует рис. 2 из статьи [1]. Из рисунка видно, что «металлическая» емкость имеет максимум в области потенциала нулевого заряда металла; величина этого максимума определяется значением n_+ , которое зависит от природы металла.

Оценка применимости подхода Шмиклера к реальным системам была осуществлена Бадиали и сотр. в работах [2,3]. В этих работах авторы напрямую подошли к отдельной оценке вклада металла и раствора в емкость плотной части ДЭС. Следует отметить, что в более ранней работе [4] часть двойного слоя, в которой под действием электрического поля происходит диэлектрическое насыщение, рассматривалась ими как диэлектрик. Это, по мнению авторов, делало реальной возможность моделирования свойств металла, находящегося в контакте с раствором, системой металл-диэлектрик; для перехода от диэлектрика к раствору необходимо было учесть лишь электростатические взаимодействия между металлом и диполями растворителя. Подход, использованный в этой работе, не учитывающий иные (специфические) взаимодействия, был применен и в последующих работах этой группы. Несомненно, это является недостатком данной модели. Положительной стороной модели являлся учет того обстоятельства, что расстояние между металлом и диполями раствора для разных металлов может быть различным, в силу различного физического строения границы раздела фаз металл-раствор. Аналогичный учет проводится и другими современными моделями, например, моделью Фрумкина-Дамаскина-Емца.

2. Формулировка модели

В окончательном виде модель Бадиали и Амокрейна была сформулирована в 1989 г. [5-7]. Авторами специально отмечалось, что в данной модели не учитывается специфическая адсорбция ионов, а взаимодействия между поверхностью металла и молекулами растворителя уподобляются взаимодействию с молекулами инертного газа, то есть выраженная хемосорбция растворителя на металле отсутствует. Поскольку в предыдущей работе [3] авторам не удалось достаточно точно рассчитать расстояние (d) между жидкими металлами (ртутью и галлием) и диполями раствора, работа [6] была специально посвящена решению этой проблемы методами статистической физики. Расчеты производились для поверхности монокристаллического серебра с ориентацией

плоскостей (111), (110), (100). Авторы приводят полученные величины с точностью до тысячных долей ангстрема, не указывая точность вычислений.

Авторы указывают при этом, что прямые квантовохимические расчеты для системы металл – молекулы растворителя (в которых поверхность металла в силу ограниченности вычислительных возможностей моделируется кластером из нескольких атомов металла) являются более предпочтительными. Очевидно, у них не было технической возможности проводить такие расчеты, так как они намного более сложны, чем использование модели электронного желе.

Статья [7] рассматривает возможность разделения емкости плотной части ДЭС на отдельные вклады металла и растворителя. Показано, что чисто теоретически это сделать очень трудно из-за сложности оценки таких параметров, как эффективная диэлектрическая проницаемость первого слоя молекул растворителя, расположенного у поверхности электрода, и энергии взаимодействия электронов металла и диполей растворителя. Тем не менее, качественный вид зависимости «емкости металла» и «емкости растворителя» от потенциала сохраняется при варьировании указанных параметров в широких пределах. В статье показано также, что величина d зависит от плотности заряда поверхности металла.

Важное место в становлении модели занимает работа [5]. На основании разработанных ранее теоретических подходов была рассчитана емкость C_m – вклад в емкость плотной части ДЭС зарядом со стороны металла. Расчеты проводились для

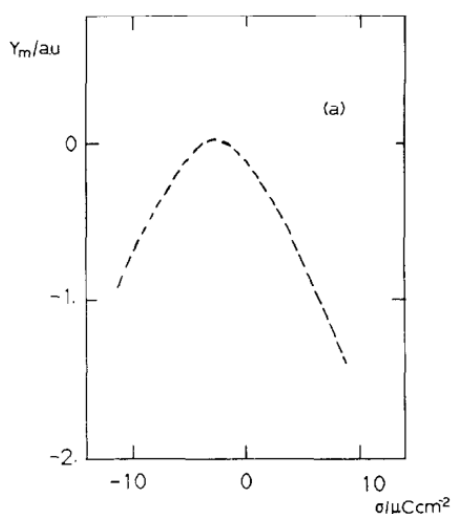


Fig. 2. (a) Variation of the length Y_m with the charge.

серебра, поскольку жидкая поверхность ртути делала необходимой учет нахождения центров атомов ртути на различных расстояниях от поверхности. Кроме того, параметры для расчетов границы металл-раствор в случае серебра были уточнены Бадиали [8]. Авторами указывается, что полученную величину C_m нельзя рассматривать как вклад только металла: в нее входит учет взаимодействий с раствором через параметр d и его изменение с плотностью заряда. На рис. 2 [5] вместо C_m приводится зависимость эффективной толщины плоского конденсатора с емкостью, эквивалентной C_m , от плотности заряда электрода.

На основе полученной зависимости C_m от плотности заряда электрода и опубликованных экспериментальных данных, полученных на серебряном электроде в растворах KF и KPF₆ [9-11], Амокрейн и Бадиали по уравнению (1) получили значения C_s – вклада в емкость плотной части ДЭС растворителя (воды), зависимость которой от плотности заряда на электроде имела вид колоколообразной кривой.

Предполагая в качестве первого приближения, что зависимость C_m от заряда электрода носит универсальный характер, авторы получили зависимости C_s от плотности заряда электрода для воды из данных, полученных для ртутного и галлиевого электрода. Эти зависимости не совпали с кривой, рассчитанной для серебра; это означало, что для

каждого металла придется определять свою зависимость C_m от плотности заряда. По сути, это следовало из основ самой модели, поэтому такой результат был предсказуем.

Следующий шаг был сделан в 1991 году в работе [12], в которой с позиций развиваемой модели были проанализированы данные для емкости плотной части ДЭС, полученные в различных растворителях. На основании опубликованных экспериментальных данных было проведено полуэмпирическое разделение C_i на составляющие: C_m и C_s . Метод расчета являлся логическим продолжением ранее использованного подхода. По зависимости C_m от заряда электрода, рассчитанной для монокристаллического серебряного электрода, была рассчитана аналогичная зависимость для составляющей емкости, связанной с водой, C_s . По ней и по данным для ртутного электрода была получена зависимость C_m от заряда электрода для ртути. Для ртутного электрода есть большое количество данных по емкостным кривым в различных растворителях, и из них с помощью найденной зависимости для C_m ртути нашли зависимости C_s от заряда электрода для большого числа растворителей. Эти зависимости, в свою очередь, позволяли по имеющимся экспериментальным данным рассчитать по уравнению (1) вклад какого-либо иного металла. Таким образом, модель Амокрейна и Бадиали давала в руки электрохимикам своего рода конструктор, в набор которого входили вклады в емкость плотной части ДЭС различных металлов и растворителей. Для их различных комбинаций можно было рассчитать емкость плотного слоя ДЭС и сравнить ее с экспериментальными данными.

Следует отметить, что в то же время над сходными вопросами работали и другие группы ученых. Например, Прайс и Холли в 1988 г. опубликовали работу, в которой, используя модель электронного желе, пытались определить вклад растворителя в емкость плотной части ДЭС [13]. Поэтому модель Бадиали и Амокрейна была весьма актуальной и привлекла к себе повышенное внимание.

3. Последующее развитие модели

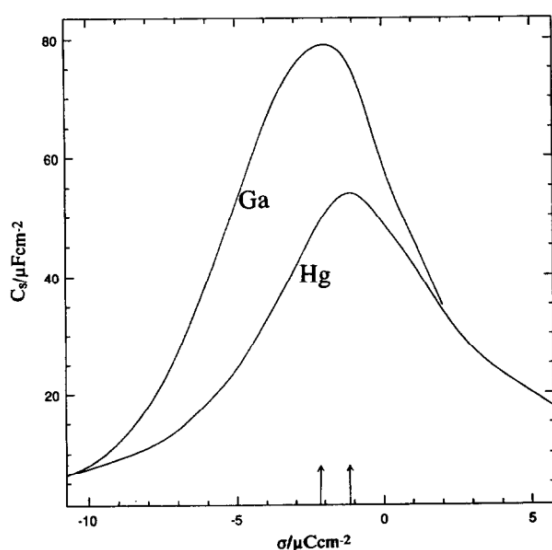


Fig. 1. $C_s(\text{Ga}/\text{DMSO})$ and $C_s(\text{Hg}/\text{DMSO})$ computed from eqns. (5a) and (5b) with $\sigma_m(\text{Ga}/\text{H}_2\text{O}) = \sigma_m(\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}) \approx -2 \mu\text{C cm}^{-2}$. The vertical arrows indicate the charge of their maxima.

Один из авторов модели, С. Амокрейн, вскоре понял сам, что возможность разложить емкости плотной части ДЭС на универсальный «конструктор» из вкладов металла и растворителя мало реальна. В частности, в работе [14] он сравнивает емкостной вклад ДМСО, рассчитанный для ртути и галлия, отказавшись от универсальной емкости растворителя, пригодной для всех границ раздела фаз. По мнению автора, в рассчитываемые или используемые величины C_m и C_s необходимо вносить поправку, специфичную для данной пары металл-растворитель. Амокрейн связал ее с различным ориентирующим влиянием металлов на дипольные молекулы растворителя. Попытка выяснить это влияние была

сделана на основе опубликованных экспериментальных данных по емкости для ряда электродов [15].

Теоретическое рассмотрение причин, по которым металл может влиять на ориентацию диполей растворителя, и способов их учета приведено Амокрейном в работе [16]. Автор признал, что в случае сильных хемосорбционных взаимодействий между металлом и растворителем распределение электронов в металле не может быть описано моделью электронного желе из-за локальных нарушений электронной плотности вблизи адсорбированных молекул растворителя.

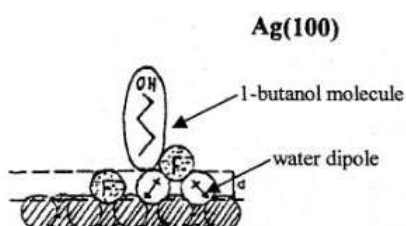
Впоследствии с участием Амокрейна было опубликовано несколько работ, в которых методами квантовой химии делалась попытка более точно учесть взаимодействия между металлом и молекулами растворителя, но они так и не привели к пересмотру и модернизации модели Бадиали-Амокрейна.

4. Недостатки модели; сопоставление модели с экспериментом

Следует отметить, что сами авторы модели указывали на практически полуколичественный характер разделения емкости ДЭС на вклады металла и растворителя из-за ряда нерешенных ими вопросов (точная оценка эффективной диэлектрической проницаемости первого слоя молекул растворителя, расположенного у поверхности электрода, и энергии взаимодействия электронов металла и диполей растворителя). Тем не менее, обоснованность физической модели, которая легла в основу расчетов, может быть поставлена под сомнение и по другим причинам.

В соответствии с расчетами Бадиали и Амокрейна, расстояние между металлом и диполями раствора (d) зависит от плотности заряда на электроде. Этот вывод противоречит экспериментальным данным, согласно которым емкость ртутного, свинцового и некоторых других электродов из металлов с высоким перенапряжением выделения водорода при высоких отрицательных зарядах поверхности не зависит от потенциала. Принимая плотное строение ДЭС (выполнение модели Гельмгольца), это означает постоянную толщину ДЭС, т.е. в том числе и постоянство расстояния от электрода до молекул растворителя.

Намного более существенным является отсутствие учета авторами специфических взаимодействий между серебряным монокристаллическим электродом, выбранным моделью для квантово-химических вычислений, и раствором. Это обосновывалось данными экспериментов Мади и сотр., из которых следовало сравнительно слабое взаимодействие между серебром и молекулами воды [17, 18]. Тем не менее, многие имевшиеся уже в то время данные по изучению свойств ДЭС на границе раздела серебро-водный раствор указывали на весьма сильную хемосорбцию на поверхности металла как молекул воды, так и ионов фонового растворителя.



Показательны данные, полученные в работе [19], которые суммируются в приводимом рисунке. На монокристаллическом серебряном электроде наблюдается хемосорбция молекул воды и фторид ионов. При этом хемосорбция молекул воды настолько сильна,

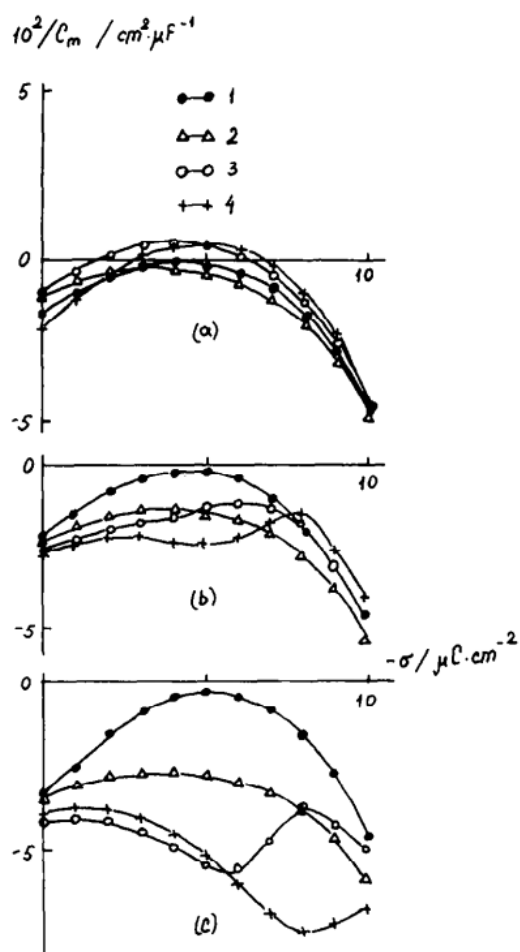


Fig. 6. Dependencies of C_m^{-1} on σ calculated in accordance with the Amokreina-Badiali model for various metals: Ti-Ga (a), In-Ga (b), and Ga (c) in acetonitrile (1), water (2), dimethylformamide (3), and DMSO (4) solutions.

C_m для галлия и его сплавов от плотности заряда на электроде [21]. Видно, что для галламы таллия, наименее склонной к хемосорбции из данных систем, кривые, рассчитанные для различных растворителей, почти совпадают. В то же время для галлия, для которого известна выраженная хемосорбция, различия очень велики. Эта ситуация является достаточно предсказуемой. Поскольку модель Бадиали-Амокрейна не учитывает хемосорбционные взаимодействия между металлом и растворителем, то она может хорошо работать в случае металлов с низкой лиофильностью, в то время как для лиофильных металлов следует ожидать значительных отклонений сделанных на ее основе расчетов от эксперимента.

В заключение можно сказать, что модель Бадиали и Амокрейна была весомым вкладом в теорию строения двойного слоя. Хотя подход, развивавшийся в ней, был в значительной мере упрощенным, применение этой модели на практике позволило более четко определить те факторы во взаимодействиях между металлом электрода и молекулами растворителя, которые действительно требуют учета. Не случайно почти сразу после формулировки модели в окончательном виде одним из ее авторов начались попытки ее улучшения, которые к сожалению не привели к ее переработке.

что молекулы бутанола не могут вытеснить их с поверхности электрода, и при адсорбции вынуждены располагаться за пределами плотной части ДЭС. Такой характер адсорбции бутанола резко отличается от его адсорбции на ртутном электроде, где он вытесняет молекулы воды из плотной части ДЭС.

Модель Бадиали и Амокрейна достаточно часто подвергалась конструктивной критике со стороны Б.Б. Дамаскина и сотр. В частности, в работе [20] они указывают на необходимость учета вклада хемосорбции молекул растворителя на металле в общий скачок потенциала в ДЭС, и на основе экспериментальных данных приводят метод его практической оценки для галлия и его сплавов. Сходная оценка для поверхности Ag(111), использованной для расчетов Бадиали и Амокрейном, приводится в работе [21]. Как уже говорилось ранее, Амокрейн к этому времени сам пришел к выводу о необходимости учета специфических взаимодействий между металлом электрода и молекулами растворителя.

В литературе приводится много примеров практического применения модели Бадиали и Амокрейна; здесь приведены результаты расчета

5. Литература

1. W. Schmickler. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *150*, 19-24. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80185-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80185-5)
2. J.-P. Badiali, M.-L. Rosinberg, J. Goodisman. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *150*, 25-31. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80186-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80186-7)
3. J.P. Badiali, M.L. Rosinberg, F. Vericat, L. Blum. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *158*, 253-267. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80611-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80611-1)
4. J.P. Badiali, M.L. Rosinberg, J. Goodisman. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *130*, 31-45. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80374-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80374-9)
5. S. Amokrane, J.P. Badiali. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *266*, 21-35. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)80212-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)80212-8)
6. S. Amokrane, J.P. Badiali. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 39-45. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)80007-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)80007-6)
7. S. Amokrane, V. Russier, J.P. Badiali. *Surface Sci.* **1989**, *210*, 251-270. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90115-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90115-5)
8. J.P. Badiali. *Berichte Bunsenges. physic. Chemie* **1987**, *91*, 270-276. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19870910406>
9. G. Valette, A. Hamelin. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *45*, 301-319. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(73\)80166-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(73)80166-4)
10. G. Valette, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *122*, 285-297. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80159-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80159-3)
11. A. Hamelin, T. Vitanov, E. Sevastyanov, A. Popov. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *145*, 225-264. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80085-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80085-0)
12. Amokrane, J.P. Badiali. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *297*, 377-398. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)80035-O](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)80035-O)
13. D.L. Price, J.W. Halley. *Phys. Rev. B* **1998**, *38*, 9357. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.9357>
14. S. Amokrane. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *361*, 1-12. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)87033-R](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)87033-R)
15. S. Amokrane, Z. Borkowska, G. Jarzabek. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *377*, 9-21. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)87039-X](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)87039-X)
16. S. Amokrane. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 2097-2105. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(96\)00041-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(96)00041-2)

17. P.A. Thiel, T.E. Madey. *Surf. Sci. Rep.* **1987**, 7, 211-385. [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(87\)90001-X](https://doi.org/10.1016/0167-5729(87)90001-X)
18. M. Klaua, T.E. Madey. *Surf. Sci.* **1984**, 136, L42-L50. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90650-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90650-2)
19. M. Jurkiewicz-Herbich, M. Miłkowska, R. Słojkowska. *Coll. Surf. A* **2002**, 197, 235-243. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00905-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00905-0)
20. I.A. Bagotskaya, B.B. Damaskin, V.V. Emets, V.E. Kazarinov. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 448, 229–236. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)05034-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)05034-6)
21. B.B. Damaskin, V.A. Safonov. *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 737-746. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00343-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00343-X)